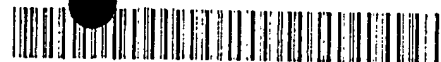


19980E504



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 49 441 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 B 11/193**  
C 08 B 11/10  
B 01 F 17/52  
C 08 B 11/08

⑦ Aktenzeichen: 198 49 441.6  
② Anmeldetag: 27. 10. 1999  
④ Offenlegungstag: 4. 5. 2000

DE 198 49 441 A 1

⑦1 Anmelder:

Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

Dönges, Reinhard, Dr., 65812 Bad Soden, DE;  
Wurm, Horst, 65201 Wiesbaden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Sulfoalkylgruppenhaltige hydrophob modifizierte Celluloseether. Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Schutzkolloide bei Polymerisationen
- ⑤1 Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche, ionische Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,2, Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,1 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung von wasserlöslichen, ionischen Celluloseethern aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0 Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,4 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen als Schutzkolloid bei Polymerisationen.

DE 198 49 441 A 1

DE 198 49 441 A 1

### Beschreibung

Die Herstellung von Vinylpolymeren durch radikalische Polymerisation in wäßrigem, lösemittelfreiem Medium macht eine Emulgierung der hydrophoben Monomeren und nach erfolgter Polymerisation die Stabilisierung des Polymers erforderlich. Bei der Polymerisation von Monomersystemen, die wasserunlösliche Vinylmonomere enthalten, in wäßrigen Systemen werden daher neben Tensiden auch Schutzkolloide benötigt, die einerseits hydrophilen Charakter besitzen, andererseits auch eine dispergierende Wirkung aufweisen sollen.

Die Qualität einer Kunststoffdispersion wird entscheidend durch die Wahl des Schutzkolloids beeinflusst. Wichtige Qualitätskriterien, die durch die Schutzkolloide beeinflusst werden können sind beispielsweise die Stabilität, Viskosität, Rheologie, die Teilchengröße der Polymerpartikel der Dispersion sowie die Koagulatmenge, die bei der Filtration der Dispersion durch ein Sieb zurückbleibt. Auch das Molekulargewicht wird durch das Schutzkolloid beeinflusst. Ein weiteres Qualitätskriterium ist die Wasseraufnahme eines Filmes, der durch Ausbringen und Trocknung einer Dispersion hergestellt wird. Auch diese Eigenschaft wird durch das Schutzkolloid beeinflusst. Bei der Suspensionspolymerisation steuert das Schutzkolloid die Teilchengröße des gebildeten Polymerisats.

15 Es ist seit langem bekannt, daß polymere Kohlenhydrate wie Stärke, Dextrane und wasserlösliche Cellulosederivate geeignete Schutzkolloide für wasserhaltige Polymerisationssysteme darstellen. Das in der kommerziellen Herstellung von Polyvinylacetat-Dispersionen am häufigsten eingesetzte Schutzkolloid ist Hydroxyethylcellulose (Cellulose und its Derivates. Kap. 26. Ellis Horwood Limited 1985), die in technischem Maßstab aus Zellstoff und Ethylenoxid hergestellt wird.

Als entscheidender Vorgang beim Einsatz von Schutzkolloiden bei der Emulsionspolymerisation wird die Radikalbildung am Schutzkolloid und anschließende Pfropfung des Monomers auf das Kolloid angesehen. Die Pfropfrate hängt von der Wahl des Radikalinitiators ab. Als Radikalstarter werden üblicherweise Diazoverbindungen, Redox-Initiatoren, organische oder anorganische Peroxyverbindungen eingesetzt. Andererseits ist die Pfropfrate auch von der Natur des Schutzkolloids abhängig. Ist die Pfropfrate gering, muß die Konzentration des Schutzkolloids entsprechend hoch gewählt werden, um eine ausreichende Wirkung zu erzielen. Eine hohe Schutzkolloid-Konzentration ist jedoch einerseits aus Kostengründen unerwünscht, andererseits führt sie auch zu einer erhöhten Hydrophilie des zu einem Film ausgezogenen Polymers, verbunden mit einer erhöhten Wasseraufnahme.

In der US-A-4,845,175 wird gezeigt, daß durch Einsatz von hydrophob mit Arylalkylgruppen modifizierter Hydroxyethylcellulose die Menge des Schutzkolloids reduziert werden kann. Hydrophob modifizierte Celluloseether besitzen jedoch eine reduzierte Löslichkeit in Wasser.

In der US-A-4,868,238 werden Carboxymethylgruppen tragende hydrophob modifizierte Celluloseether als Schutzkolloide in der Suspensionspolymerisation beschrieben. Carboxymethylgruppen sind jedoch gegenüber mehrwertigen Kationen wie sie als Elektrolyte eingesetzt werden empfindlich.

35 Sulfoethylcellulose. Diese Verbindungen benötigen jedoch auf Grund des Fehlens anderer Substituenten hohe Substitutionsgrade. Sie sind nur bei niedrigen Polymerisationsgraden wasserlöslich und besitzen eine starke Schaumbildungstendenz, was für den Einsatz in Dispersionsfarben unerwünscht ist.

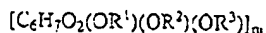
In der EP-A-0 781 780 werden sulfoalkylierte mit  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylketten hydrophob modifizierte Celluloseether beschrieben, die ebenfalls hohe Tensidwirkung besitzen und als Verdicker in Kosmetikformulierungen eingesetzt werden. Für diese Verbindungen wird ein Sulfoalkylierungsgrad von 0,1 bis 1 beansprucht.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neuartige Schutzkolloide für Polymerisationen in wässrigen Systemen zu entwickeln, die bei reduzierter Einsatzmenge und guter Verarbeitbarkeit die gleiche oder bessere Qualität der hergestellten Kunststoffdispersionen oder -suspensionen gewährleisten.

Es wurde überraschend gefunden, daß hydrophob substituierte Sulfoalkyl-HEC hervorragend als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation geeignet sind, wenn der Substitutionsgrad bezüglich hydrophober Alkylgruppen größer oder gleich 0,001 ist, jedoch 1,0, vorzugsweise 0,2 Alkylgruppen pro Monomereinheit nicht übersteigt. Bei Verwendung derartiger Schutzkolloide ist eine wesentlich geringere Einsatzmenge gegenüber herkömmlichen HEC-Schutzkolloiden erforderlich.

50 Gegenstand der Erfindung sind daher wasserlösliche, ionische Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,2, Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,1 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen.

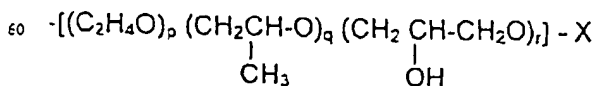
Bevorzugt sind Celluloseether der allgemeinen Formel



wohei  $C_6H_7O_2$  eine Anhydroglucoseeinheit.

m 50-3000, insbesondere 100-1000.

und  $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander eine Polyalkylenoxidskette der allgemeinen Formel:



mit  $X = H, C_6H_{2n+1}O, C_6H_{2n-1}O, CH_2-CH_2-SO_2Y, CH_2-CHOH-CH_2-SO_2Y$ .

65 woʻz: n = 4-20

und  $Y = H, N_2, K$

darstellt, worin

$f$ ,  $g$ , und  $z$  unabhängig voneinander in  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig Werte von 0 bis 4 annehmen können, die

## DE 198 49 441 A 1

Summe aller (p+q+r) addiert über R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> pro Anhydroglucoseinheit durchschnittlich größer als 1,3 und kleiner als 4,5, vorzugsweise 1,5 bis 3,0, ist und wobei die Reihenfolge der Oxyalkyleinheiten in der Polyalkylenoxidskette beliebig ist und die durchschnittliche Anzahl der hydrophob modifizierten Gruppen pro Anhydroglucoseinheit (DS FM) 0,001 bis 0,2, vorzugsweise 0,01 bis 0,04, beträgt und die durchschnittliche Anzahl der Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseinheit 0,01 bis 0,1, vorzugsweise 0,01 bis 0,09, beträgt. Vorzugsweise sind die Sulfoalkylgruppen Sulfoethylgruppen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Celluloseether durch Veretherung von Cellulose mit einem Veretherungsmittel aus der Gruppe der Alkylenoxide und Veretherung mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylglycidylether und einem Sulfonat unter Basenkatalyse oder durch Veretherung von Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylglycidylether und einem Sulfonat unter Basenkatalyse, vorzugsweise

A) durch Veretherung von Cellulose mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Glycidalkohol und mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylenoxid oder einem Alkylglycidylether und einem Alkenylsulfonat oder Chloralkylsulfonat unter Basenkatalyse, vorzugsweise in einem Suspensionsmittel;

B) durch Veretherung von Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Dihydroxypropylcellulose oder einem Celluloseether mit mehreren der genannten Hydroxyalkylsubstituenten mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylenoxid oder einem Alkylglycidylether und einem Alkenylsulfonat oder Chloralkylsulfonat unter Basenkatalyse, vorzugsweise in einem Suspensionsmittel.

Als Suspensionsmittel werden vorzugsweise niedere Alkohole oder Ketone, beispielsweise Isopropanol, tert. Butanol oder Aceton im Gleichgewichtsverhältnis zur Cellulose von 3 : 1 bis 30 : 1 vorzugsweise 8 : 1 bis 15 : 1 eingesetzt. Als Base finden üblicherweise wässrige Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, insbesondere Natriumhydroxid, Verwendung. Das Molverhältnis Base/Anhydroglucoseinheit wird durch das eingesetzte Kohlenhydrat(derivat) vorgegeben. Für den Einsatz von Cellulose (Methode A) beträgt das Molverhältnis vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,5, für bereits veretherete Produkte (Methode B) vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 Mol Base pro Anhydroglucoseinheit.

Der Wassergehalt der Reaktionsmischung liegt vorzugsweise zwischen 5 und 30, insbesondere zwischen 10 und 20 Mol Wasser pro Anhydroglucoseinheit.

Nach Vorlegen des Suspensionsmittels, Zugabe der Cellulose und Alkalisierung mit der wässrigen Base wird der Ansatz gut homogenisiert und ohne Wärmezufuhr, gegebenenfalls unter Kühlung, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden gerührt. Danach werden die Veretherungsreagenzien (Epoxyalkane, Alkylglycidylether und/oder Alkylhalogenide und Sulfonsäurederivate) gemeinsam oder nacheinander zugegeben. Der Ansatz wird dann auf die bevorzugte Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere 80 bis 100°C gebracht und vorzugsweise 2 bis 6 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen wird mit einer Säure, vorzugsweise Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure vorzugsweise auf pH 6 bis 8 neutralisiert. Das Suspensionsmittel wird durch Dekantieren oder Filtrieren entfernt, der rohe Cellulosemischether kann durch Extraktion mit wässrigen Alkoholen oder Ketonen mit einem bevorzugten Wasseranteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere Isopropanol, Ethanol und Aceton, von den anhaftenden Nebenprodukten, beispielsweise Polyglykolen, Glykolether und Salzen befreit werden. Durch Trocknen im Vakuum oder bei Normaldruck bei 50 bis 120°C erhält man den gewünschten Cellulosemischether als farbloses bis leicht gelbliches Pulver.

Bei Bedarf kann der erfindungsgemäß gewünschte Polymerisationsgrad des Celluloseethers vor oder im Laufe seines Herstellungsprozesses durch Zugabe einer Peroxoverbindung, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder eines Peroxodisulfatsalzes oder eines anderen Oxidationsmittels, beispielsweise Natriumchlorit, eingestellt werden. Die genannten Methoden zum Molekulargewichtsabbau und die jeweilige technische Durchführung sind Stand der Technik (T. M. Greenway in "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", Herausg. R. D. Gilbert, Carl Hanser Verlag München, 1994, S. 178 ff.).

Geeignete Reaktionsapparate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Celluloseetherderivate sind beispielsweise Rührkessel, Mischer und Kneten.

Grundsätzlich können alle Reaktionsapparate verwendet werden, die auch bei der Herstellung von Cellulosederivaten mit nicht-hydrophoben Substituenten üblich sind und eine ausreichende Durchmischung der Cellulose oder des wasserlöslichen Celluloseethers mit den nicht-hydrophoben Reagenzien gestattet.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von wasserlöslichen, ionischen Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,2, Alkylgruppen pro Anhydroglucoseinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,4, vorzugsweise 0,01 bis 0,15, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,10 und insbesondere 0,01 bis 0,09, Sulfoalkylgruppen, vorzugsweise Sulfoethylgruppen, pro Anhydroglucoseinheit tragen, als Schutzkolloide bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässriger Emulsion.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Celluloseether bei der Herstellung von dazugehörigen Polymerdispersionen beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Geeignete Monomere sind ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die an sich wasserunlöslich sind, beispielsweise einfache ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylen und Propylen; Ester mit Kettenlängen zwischen 2 und 12 Kohlenstoffatomen der Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar- oder Itaconsäure, vorzugsweise Ethyl-, Propyl- und Butylester; Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und Versäurevinylester;

ethylenisch ungesättigte aromatische Verbindungen, vorzugsweise Styrol;  
ethylenisch ungesättigte Aldehyde und Ketone mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Acrolein, Methacrolcin und Methylvinylketon,

## DE 198 49 441 A 1

halogenhaltige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Vinylchlorid.

Besonders bevorzugt sind Gemische aus den genannten Monomeren, bei denen mindestens eine Komponente ein Vinylderivat, vorzugsweise Vinylacetat ist. Es können auch Gemische aus einer oder mehreren der genannten Monomeren mit hydrophilen Monomeren, beispielsweise Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthält eine wäßrige Polymerisationsrezeptur, in der wasserlösliche, ionische Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0 Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,4 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen, als Schutzkolloide eingesetzt werden, 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, der oben genannten Monomeren, sowie 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren. Als Radikalstarter werden üblicherweise Diazoverbindungen, Redox-Initiatoren, organische oder anorganische Peroxoverbindungen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, eingesetzt. Weitere Hilfsstoffe, beispielsweise Puffersubstanzen oder Konservierungsmittel, können zugesetzt werden.

Alle Komponenten können zu Beginn der Reaktion gemeinsam vorgelegt sein, wobei das Monomer, bzw. Monomergemisch durch Rührung oder andere Mischaggregat emulgiert wird. Durch Erhöhen der Temperatur wird der Polymerisationsvorgang in Gang gesetzt. Die erforderlichen Temperaturen sind abhängig vom verwendeten Initiatorsystem und betragen zwischen 40 und 120°C. Nach Anspringen der Reaktion kann durch die Exothermie der Reaktion, auch eine Kühlung erforderlich werden. Das Ende der Reaktion ist an einem Abklingen der Exothermie zu erkennen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird wahlweise eine Nachreaktion durch äußere Wärmezufuhr nachgeschaltet. Nach Abkühlen können Hilfsstoffe zur Einstellung eines pH-Wertes, wie zum Beispiel Puffer, Säuren oder Basen oder zur Stabilisierung, beispielsweise Konservierungsmittel, zugegeben werden. Wahlweise kann die Polymerisation auch mit einem Bruchteil, beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% der Monomer- und Radikalstartermenge gestartet werden und nach Anspringen der Reaktion weiter Monomer und Radikalstarter zudosiert werden, vorzugsweise derart, daß die gewünschte Polymerisations-temperatur durch die Zugabe gesteuert wird.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Dispersionen werden mit folgenden Eigenschaften charakterisiert:

Viskosität der Dispersionen bei niedrigem Schergefälle ( $1,0 \text{ s}^{-1}$ ):

Für eine gute Verarbeitbarkeit und Stabilität der Dispersion ist vorzugsweise eine Viskosität zwischen 10.000 und 30.000 mPa\*s, insbesondere 15.000 bis 25.000, erwünscht.

Viskosität der Dispersionen bei hohem Schergefälle ( $\geq 250 \text{ s}^{-1}$ ):

Für eine gute Förderbarkeit der Dispersionen soll die Viskosität bei hohem Schergefälle vorzugsweise  $< 450 \text{ mPa*s}$  (bei  $250 \text{ s}^{-1}$ ), insbesondere 200 bis 420 mPa\*s, sein.

Mittlere Teilchengröße der Dispersion:

Die mittlere Teilchengröße der Dispersion sollte vorzugsweise 200 bis 300 nm (gemessen bei einer Wellenlänge von 435 nm), sein, um ein unerwünschtes Absetzen der Dispersion (Serumbildung) zu verhindern.

Koagulation nach Filtrieren der Dispersion durch ein 100 µm- und 40 µm-Sieb, ausgedrückt in mg pro 1000 g Dispersion:

Die Dispersionen haben einen Koagulatanteil von  $< 200 \text{ mg/kg}$  Dispersion bei 100 µm-Filtration und  $< 200 \text{ mg/kg}$  Dispersion bei 40 µm-Filtration.

Wasseraufnahme der getrockneten Polymerfilme:

Die Dispersion wird auf eine Platte ausgegossen und zu einem Film getrocknet. Nach Behandlung mit Wasser wird durch die Gewichtszunahme die 1. Wasseraufnahme (in Gew.-% des Eigengewichts des Polymerfilms) ermittelt. Nach erneutem Trocknen wird die 2. Wasseraufnahme ermittelt. Die 1. Wasseraufnahme ist in der Regel größer als die 2. Wasseraufnahme, da beim ersten Bewässern des Filmes die hydrophilen Komponenten (Emulgatoren, Schutzkolloid) herausgewaschen werden. Sie sollte vorzugsweise unter 25%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%, liegen.

Zusätzlich zu den aufgeführten anwendungstechnischen Parametern spielt die Pfropfausbeute des eingesetzten Schutzkolloids eine wichtige Rolle. Eine hohe Pfropfausbeute signalisiert eine hohe Effizienz des Schutzkolloids. Zu hohe Pfropfausbeuten führen allerdings zu Vernetzungen der Polymerpartikel, verbunden mit hohen Koagulatanteilen und dilatantem Fließverhalten der Dispersion. Die Pfropfausbeute liegt vorzugsweise zwischen 15 und 30%, insbesondere zwischen 20 und 25%.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten, sulfoalkylgruppenhaltigen Hydroxyalkylcellulose bei der Herstellung von Vinyl dispersionen besitzt den Vorteil, daß nur die Hälfte einer konventionellen, handelsüblichen Hydroxyethylcellulose eingesetzt werden muß, und daß die Dispersionen, die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Schutzkolloiden hergestellt werden, von besserer Qualität sind. Dispersionen, die mit alkylgruppenhaltiger Hydroxyethylcellulose hergestellt werden, die außerhalb der beanspruchten Substitutionsgrade liegen, sind von deutlich schlechterer Qualität (Vergleichsbeispiele).

## Beispiele

Die Angaben der Substitutionsgrade beziehen sich bei Hydroxyalkylgruppen auf den molaren Substitutionsgrad (MS), bei den Alkylgruppen auf den Grad der Substitution (DS). In beiden Fällen bringen diese Werte zum Ausdruck, wie hoch der Substitutionsgrad der betreffenden Gruppe pro Anhydroglucoseeinheit ist.

Der reine Wirkstoffgehalt wird durch Abzug der Wasserfeuchte und des Restsalzgehaltes des Produktes bestimmt.

## Herstellungsbeispiele

65

## Beispiel 1

Als hydrophobierendes Reagenz wird ein Alkyl(C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>)-glycidylether der Fa. EMS-Chemie, Zürich (Handelsname

## DE 198 49 441 A 1

Grilonit® RV 1814) eingesetzt.

In einem 2 l-Glasreaktor mit Ankerrührer wird fein gemahlener Nadelholz Zellstoff in nahezu wasserfreiem Isopropanol suspendiert. Nach dem Inertisieren (evakuieren und füllen mit Stickstoff) läßt man unter Rühren bei 25°C 49,5%ige Natronlauge und Wasser zulaufen. Es wird 60 min bei 25°C alkalisiert. Man läßt Ethylenoxid zulaufen, hält die Temperatur 1 h lang bei 40°C und anschließend 1 Stunde bei 80°C. Dann gibt man bei ca. 80°C die gewünschte Menge eines Alkylglycidylethers gelöst in 20 g Isopropanol zu und verethert 2 Stunden bei 80°C. Es wird wäßrige 28,3%ige Natriumvinylsulfonat (NaVSO<sub>3</sub>)-Lösung zugegeben und 2 bis 3 Stunden bei 80°C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit ca. 20%iger Salzsäure neutralisiert. Das Produkt wird abgesaugt, mit 80%igem wäßrigem Aceton bis zu einem Salzgehalt < 0,5% gewaschen und bei 75°C getrocknet.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfoethylcellulosen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Einsatzmengen (g)								Produkt- ausbeute g	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH 49,5 %	EO	Grilonit RV1814	LM )	NaVSO <sub>3</sub> 28,3 %		MS HE	DS HM	DS SE
A	75,0	593	103,6	40,0	90,0	-	20	41,0	121,1	2,46	-	0,07
B	75,0	593	103,6	40,0	90,0	6,4	20	41,0	123,1	2,49	0,006	0,07
C	75,0	593	103,6	40,0	90,0	12,8	20	41,0	121,2	2,42	0,007	0,07
D	75,0	593	103,6	40,0	90,0	19,2	20	41,0	121,8	2,53	0,011	0,08
E	75,0	593	103,6	40,0	90,0	25,6	20	41,0	119,9	2,49	0,012	0,08
F	85,0	672	117,4	45,3	102,0	-	22,7	46,5	140,1	2,38	-	0,07
G	85,0	672	117,4	45,3	102,0	7,3	22,7	46,5	136,5	2,33	0,003	0,07
H	85,0	672	117,4	45,3	102,0	14,5	22,7	46,5	138,8	2,32	0,005	0,07
I	85,0	672	117,4	45,3	102,0	21,8	22,7	46,5	137,3	2,39	0,007	0,07
J	85,0	672	117,4	45,3	102,0	29,0	22,7	46,5	139,4	2,31	0,010	0,08
K	75,0	593	103,6	40,0	90,0	-	20	62,0	124,3	2,35	-	0,10
L	75,0	593	103,6	40,0	90,0	6,4	20	62,0	124,5	2,42	0,006	0,10
M	75,0	593	103,6	40,0	90,0	12,8	20	62,0	122,3	2,34	0,007	0,09
N	75,0	593	103,6	40,0	90,0	19,2	20	62,0	119,5	2,36	0,010	0,09
O	75,0	593	103,6	40,0	90,0	25,6	20	62,0	119,6	2,47	0,012	0,09

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, nur daß eine höhere molare Menge an Ethylenoxid eingesetzt wird.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfoethylcellulosen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## DE 198 49 441 A 1

Tabelle 2

Beispiel	Einsatzmengen (g)								Produkt- ausbeute g	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH 49,5 %	EO	Grilonit RV1814 *)	LM	NaVSO <sub>3</sub>		MS HE	DS HM	DS SE
2												
A	75,0	593	103,6	40,0	138,4	-	20	62,0	142,2	3,59	-	0,04
B	75,0	593	103,6	40,0	138,4	6,4	20	62,0	142,5	3,61	0,010	0,04
C	75,0	593	103,6	40,0	138,4	12,8	20	62,0	140,8	3,62	0,016	0,06
D	75,0	593	103,6	40,0	138,4	19,2	20	62,0	143,1	3,67	0,021	0,04
E	75,0	593	103,6	40,0	138,4	25,6	20	62,0	149,2	3,59	0,027	0,03
F	75,0	593	103,6	40,0	138,4	38,4	20	62,0	145,7	3,80	0,044	0,03
G	75,0	593	103,6	40,0	138,4	64,0	20	62,0	143,6	3,75	0,055	0,04

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, nur daß hochmolekularer Linterszellstoff eingesetzt wird.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfoethyl-cellulosen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Einsatzmengen (g)								Produkt- Ausbeute g	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH 49,5 %	EO	Grilonit RV1814 *)	LM	NaVSO <sub>3</sub>		MS HE	DS HM	DS SE
3												
A	75,0	593	103,6	40,0	138,4	-	20	62,0	151,9	3,00	-	0,04
B	75,0	593	103,6	40,0	138,4	-	20	62,0	149,0	3,54	-	0,09
C	75,0	593	103,6	40,0	138,4	6,4	20	62,0	148,6	3,64	0,009	0,09
D	75,0	593	103,6	40,0	138,4	12,8	20	62,0	149,3	3,56	0,013	0,09
E	75,0	593	103,6	40,0	138,4	19,2	20	62,0	146,0	3,54	0,020	0,08
F	75,0	593	103,6	40,0	138,4	25,6	20	62,0	147,6	3,41	0,022	0,07
G	75,0	593	103,6	40,0	138,4	38,4	20	62,0	147,6	3,31	0,036	0,07
H	75,0	593	103,6	40,0	138,4	64,0	20	62,0	150,6	3,35	0,051	0,07
I	85,0	672	117,4	45,3	156,9	-	22,7	22,7	160,0	3,18	-	0,03
J	85,0	672	117,4	45,3	156,9	7,3	22,7	22,7	163,5	3,04	0,011	0,02
K	85,0	672	117,4	45,3	156,9	14,5	22,7	22,7	164,1	3,32	0,015	0,01
L	85,0	672	117,4	45,3	156,9	21,8	22,7	22,7	157,4	3,31	0,020	0,01
M	85,0	672	117,4	45,3	156,9	29,0	22,7	22,7	160,7	3,41	0,027	0,02
N	85,0	672	117,4	45,3	156,9	43,5	22,7	22,7	155,0	3,35	0,037	0,02
O	85,0	672	117,4	45,3	156,9	72,5	22,7	22,7	165,7	3,44	0,053	0,01

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren. Zur oxidativen Molekulargewichtseinstellung wird nach der Versäuerung mit dem Alkylglycidylether eine kleine Menge 3%iger Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und 15 min bei 60°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von Natriumvinylsulfonat.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfoethyl-cellulosen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

## DE 198 49 441 A 1

Tabelle 4

Beispiel	Einsatzmengen (g)									Produkt- ausbeute	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH	EO	RV1814	LM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaVSO <sub>3</sub>		MS	DS	DS
4				49,5 %			*)	3 %	28,3 %	g	HE	HM	SE
A	85,0	672	112,0	45,3	155,9	21,8	22,7	5,5	70,3	156,6	3,21	0,027	0,05
B	85,0	672	114,6	45,3	156,9	21,8	22,7	2,6	70,3	160,2	3,62	0,023	0,07
C	85,0	672	116,0	45,3	156,9	21,8	22,7	1,4	70,3	160,0	3,65	0,021	0,08
D	85,0	672	112,0	45,3	156,9	29,0	22,7	5,5	70,3	156,7	3,54	0,024	0,06
E	85,0	672	114,6	45,3	156,9	29,0	22,7	2,8	70,3	161,0	3,54	0,028	0,02
F	85,0	672	116,0	45,3	156,9	29,0	22,7	1,4	70,3	162,0	3,59	0,025	0,08

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren. Als hydrophobierendes Reagenz wird der Glycidylether eines Phenylloxethylates (5 Ethylenoxideinheiten) der Fa. Nagase Chemicals Ltd., Osaka (Handelsname Denacol<sup>®</sup> EX-145) eingesetzt.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfocellulosen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Einsatzmengen (g)									Produkt- ausbeute	Substitutionsgrade		
Beispiel	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH	EO	Denacol	LM	NaVSO <sub>3</sub>		MS	DS	DS
5				49,5 %		EX-145	*)	28,3 %	g	HE	HM	SE
A	85,0	672	117,4	45,3	118,7	-	22,7	70,3	145,5	2,78	-	0,09
B	85,0	672	117,4	45,3	118,7	9,4	22,7	70,3	149,6	2,86	0,008	0,10
C	85,0	672	117,4	45,3	118,7	18,9	22,7	70,3	151,7	2,95	0,016	0,10
D	85,0	672	117,4	45,3	118,7	28,3	22,7	70,3	147,5	2,97	0,027	0,09
E	85,0	672	117,4	45,3	118,7	37,8	22,7	70,3	147,2	3,02	0,033	0,09

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren. Als hydrophobierendes Reagenz wird der Glycidylether eines Lauryloxethylates (C<sub>12</sub>-Alkyl) mit 15 Ethylenoxideinheiten) der Fa. Nagase Chemicals Ltd., Osaka (Handelsname Denacol<sup>®</sup> EX-171) eingesetzt.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylsulfocellulosen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

## DE 198 49 441 A 1

Tabelle 6

Beispiel	Einsatzmengen (g)								Produkt- ausbeute g	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	i-Pro- panol	H <sub>2</sub> O	NaOH 49,5 %	EO	Denacol EX-171	LM )	NaVSO <sub>3</sub> 28,3 %		MS HE	DS HM	DS SE
A	85,0	672	117,4	45,3	118,7	-	22,7	70,3	146,5	2,78	-	0,09
B	85,0	672	117,4	45,3	118,7	23,0	22,7	70,3	146,5	2,92	0,003	0,09
C	85,0	672	117,4	45,3	118,7	23,0	22,7	70,3	147,2	2,69	0,006	0,10
D	85,0	672	117,4	45,3	118,7	46,1	22,7	70,3	148,1	2,83	0,010	0,11
E	85,0	672	117,4	45,3	118,7	46,1	22,7	70,3	150,3	2,89	0,009	0,10
F	85,0	672	117,4	45,3	118,7	69,1	22,7	70,3	151,9	2,92	0,012	0,10
G	85,0	672	117,4	45,3	118,7	92,1	22,7	70,3	150,7	3,09	0,017	0,11

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

## Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren. Als Suspensions- und Lösemittel wird ein Gemisch aus tert. Butanol und Isopropanol eingesetzt.

Die Einsatzmengen sowie die Substitutionsgrade der so erhaltenen hydrophob modifizierten Hydroxyethylcellulose sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Beispiel	Einsatzmengen (g)								Produkt- ausbeute g	Substitutionsgrade		
	Zell- stoff	t-BuOH + IPA	H <sub>2</sub> O	NaOH 49,5 %	EO	Grilonit RV1814	LM )	NaVSO <sub>3</sub> 28,3 %		MS HE	DS HM	DS SE
A	85,0	672	117,4	45,3	119,0	21,8	22,7	70,3	146,2	3,24	0,021	0,09
B	85,0	672	117,4	45,3	112,1	21,8	22,7	70,3	177,2	3,28	0,021	0,11
C	85,0	672	117,4	45,3	119,0	21,8	22,7	46,9	169,4	3,50	0,026	0,08

\*) LM = Lösemittel für Reagenz

## Beispiel 8 (Vergleich)

## Herstellung einer Vinylester-Polymerdispersion unter Verwendung von Hydroxyethylcellulose

Das verwendete Monomergemisch besteht aus 25% Vopva 10 (Vinylester  $\alpha$ -verzweigter C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, Shell) und 75% Vinylacetat. In einem 2 Liter-Reaktor mit Planschiff und Deckel werden 423,09 g entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 14 g Hydroxyethylcellulose (Tylose H 20, entsprechend 1,05% bezogen auf die fertige Polymerdispersion), bei Raumtemperatur zugegeben und gelöst. Danach werden der Reihe nach zugesetzt:

- 3,50 g Borax
- 11,50 g Emulsogen EPA 073
- 20,00 g Emulsogen EPN 287
- 0,70 g Kaliumperoxodisulfat
- 1,40 g Essigsäure (99-100%)
- 59,40 g Initiatorlösung (1,17%ige Kaliumperoxodisulfat-Lösung)
- 70,00 g Monomergemisch

Die Emulsion wird innerhalb von 30 Minuten auf eine Temperatur von 74 bis 77°C erhitzt, die 15 Minuten gehalten wird. Danach werden 630,0 g Monomergemisch mit einer Dosiergeschwindigkeit von 4,49 ml/min und 85,61 g Initiatorlösung (1,17%ig) mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,51 ml/min aus zwei getrennten Dosimetern zugegeben.



DE 198 49 441 A 1

Tabelle 8

Viskositätsprofile der Beispielprodukte -  
HM-HESEC-halligen Kunststoff-Dispersionen auf Basis Vinylacetat/VcoVa 10

Beispiel-Nr.	Cellulose-ether	Einsatzmenge %	DS (HM)	DS (SE)	Viskosität (mPas) bei Schergefälle						
					1,00 (1/s)	2,50 (1/s)	6,30 (1/s)	16,0 (1/s)	40,0 (1/s)	100 (1/s)	250 (1/s)
8	H 20	1,06	0	0	11700	5740	2360	1380	730	433	270
9	H 20	0,53	0	0	876	496	323	218	148	109	75
10	H 200	1,06	0	0	24600	10300	4520	2250	1170	653	399
11	H 200	0,53	0	0	1790	1040	624	380	232	154	104
12	HESEC	0,53	0	0,07	4910	2500	1290	696	359	227	143
13	HM-HESEC	0,53	0,006	0,07	3990	2100	1090	614	340	214	139
14	HM-HESEC	0,53	0,007	0,07	11300	5050	2360	1200	623	360	221
15	HM-HESEC	0,53	0,011	0,08	22200	9500	4270	2100	1050	583	341
16	HESEC	0,53	0	0,1	11000	4790	2210	1150	626	375	235
17	HM-HESEC	0,53	0,006	0,1	18700	7700	3400	1600	858	489	293
18	HM-HESEC	0,53	0,007	0,08	20300	8980	4080	2010	1020	574	335
19	HM-HESEC	0,53	0,01	0,09	13700	6220	2880	1470	781	460	281

DE 198 49 441 A 1

Tabelle 9

Teilchengrößen, Koagulatanteile, Wasseraufnahme und Pfropfraten zu den Beispielprodukten

Beispiel-Nr.	Cellulose-ether	Einsatzmenge [%]	DS (HM)	DS (SE)	Teilchengröße gemessen bei		Koagulatmenge in 1000 g Disperston über		Wasseraufnahme		Gepfropfte HEC
					435 nm [nm]	588 nm [nm]	100 µm [mg]	40 µm [mg]	1. Aufnahme [%]	2. Aufnahme [%]	
8	H 20	1,06	0	0	235	255	262	> 1000	15,7	9,7	< 5
9	H 20	0,53	0	0	318	406	361	418	18,8	12,7	< 5
10	H 200	1,06	0	0	257	321	100	100	17,7	13,5	17,2
11	H 200	0,53	0	0	397	475	150	196	14,6	10,3	12,4
12	HESEC	0,53	0	0,07	275	311	268	311	15,8	9,7	11,2
13	HM-HESEC	0,53	0,006	0,07	329	380	228	229	16,4	10,5	29,6
14	HM-HESEC	0,53	0,007	0,07	307	341	150	324	17,1	10,4	18,4
15	HM-HESEC	0,53	0,011	0,08	251	265	213	589	18,1	10,4	24,4
16	HESEC	0,53	0	0,1	271	298	313	464	25,5	7,4	12,8
17	HM-HESEC	0,53	0,006	0,1	261	276	88	473	20	7,1	20,3
18	HM-HESEC	0,53	0,007	0,08	263	281	133	346	17,3	6,6	20,7
19	HM-HESEC	0,53	0,01	0,09	306	336	168	152	15,5	12,4	17

## DE 198 49 441 A 1

Die Polymerisationstemperatur stellt sich bei 80°C ein. 630 g Monomergemisch werden über eine Zeitspanne von 2 h 40 min hinzugefügt, die Initiatorlösung über 2 h 50 min.

Nach beendeter Zugabe der Chemikalien wird die Reaktionstemperatur von 80°C über 2 Stunden beibehalten. Danach wird die Dispersion abgekühlt und bei 40°C mit 2 g Mergal K 9 N, (Riedel de Haën) konserviert. Die physikalischen Eigenschaften der Polymerdispersionen sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt.

Beurteilung: Die Viskosität der Dispersion bei niedrigem Schergefälle ist mit 11 700 mPa · s an der unteren tolerierbaren Grenze. Der Koagulatanteil (Sieb 40 nm) ist sehr hoch (Tabelle 9).

## Beispiel 9 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden nur 7,0 g eingesetzt. Die Viskosität der Dispersion ist viel zu niedrig.

## Beispiel 10 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 (Viskositätsstufe 20 mPa · s bei 2%) werden 14 g Tylose H 200 (Viskositätsstufe 200 mPa · s bei 2%) eingesetzt.

Die Dispersion ist generell als gut brauchbar zu beurteilen, jedoch ist die Viskosität bei hohen Schergefällen an der Obergrenze des gewünschten Bereichs (Tabelle 8).

## Beispiel 11 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 (Viskositätsstufe 20 mPa · s bei 2%) werden 7,0 g Tylose H 200 (Viskositätsstufe 200 mPa · s bei 2%) eingesetzt.

Die Viskosität der Dispersion bei niedrigen Schergefällen ist zu niedrig, die Teilchengröße zu hoch (Tabellen 8 und 9).

## Beispiel 12 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7 g einer Hydroxyethyl-sulfoethylcellulose (HESEC) mit einem DS (SE) von 0,007 verwendet. Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen Tests mit Ausnahme der rheologischen Eigenschaften zufriedenstellende Resultate (Tabellen 8 und 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 13

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7,0 g einer hydrophob modifizierten Hydroxyethyl-sulfoethylcellulose (HM-HESEC) mit einem DS (HM) von 0,006 und DS (SE) von 0,07 eingesetzt.

Die Polymerisation zeigt in allen anwendungstechnischen Tests mit Ausnahme der rheologischen Eigenschaften zufriedenstellende Resultate (Tabellen 8 und 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 14

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7,0 g einer HM-HESEC mit einem DS (HM) von 0,007 und DS (SE) von 0,07 eingesetzt. Die Rheologie der Dispersion ist als gut zu beurteilen (Tabelle 8). Die Wasseraufnahme der Polymerfilme ist als günstig zu betrachten. Der Celluloseethereinsatz ist dabei um die Hälfte reduziert, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 15

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7,0 g einer HM-HESEC mit einem DS (HM) von 0,011 und mit einem DS (SE) von 0,08 verwendet. Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests zufriedenstellende Resultate (Tabellen 8 und 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 16 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7,0 g einer HESEC mit einem DS (SE) von 0,1 verwendet.

Die Polymerdispersion zeigt zu hohe Wasserwerte (Tabelle 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 17

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g Tylose H 20 werden 7,0 g einer HM-HESEC mit einem DS (HM) von 0,006 und mit einem DS (SE) von 0,1 verwendet.

Die Polymerdispersion zeigt in allen Kenndaten günstige Resultate.

## DE 198 49 441 A 1

## Beispiel 18

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g <sup>99</sup>Tylose H 20 werden 7,0 g einer HM-HESEC mit einem DS(HM) von 0,007 und mit einem DS(SE) von 0,08 verwendet.

- 5 Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests sehr gute Resultate (Tabeller. 8 und 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Beispiel 19

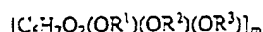
- 10 Es wird wie in Beispiel 8 verfahren. Anstelle von 14 g <sup>99</sup>Tylose werden 7,0 g HM-HESEC mit einem DS(HM) von 0,01 und mit einem DS(SE) von 0,09 verwendet. Die Polymerdispersion zeigt in allen anwendungstechnischen und rheologischen Tests gute Resultate (Tabellen 8 und 9) bei um die Hälfte reduziertem Celluloseethereinsatz, bezogen auf Vergleichsbeispiel 8.

## Patentansprüche

15

1. Wasserlösliche, ionische Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,1 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen.

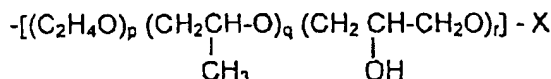
- 20 2. Celluloseether gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel



wobei  $C_6H_7O_2$  eine Anhydroglucoseeinheit,

25  $m$  50–3000, insbesondere 100–1000,

und  $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander eine Polyalkylenoxidskette der allgemeinen Formel



30

mit  $X = H, C_nH_{2n+1}O, C_nH_{2n-1}O, CH_2-CH_2-SO_3Y, CH_2-CHOH-CH_2-SO_3Y,$

wobei  $n = 4-20$

und  $Y = H, Na, K$

35

darstellt, worin

$p, q,$  und  $r$  unabhängig voneinander in  $R^1, R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig Werte von 0 bis 4 annehmen können, die Summe aller  $(p+q+r)$  addiert über  $R^1, R^2$  und  $R^3$  pro Anhydroglucoseeinheit durchschnittlich größer als 1, 3 und kleiner als 4, 5, vorzugsweise 1, 5 bis 3,0, ist und wobei die Reihenfolge der Oxyalkyleinheiten in der Polyalkylenoxidskette beliebig ist und die durchschnittliche Anzahl der hydrophob modifizierten Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (DS HM) 0,001 bis 0,2 beträgt und die durchschnittliche Anzahl der Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit 0,01 bis 0,1 beträgt.

40

3. Celluloseether gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Anzahl der hydrophob modifizierten Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (DS HM) 0,01 bis 0,04 beträgt.

45

4. Celluloseether gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Anzahl der Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit 0,01 bis 0,09 beträgt.

5. Celluloseether gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfoalkylgruppen Sulfoethylgruppen sind.

50

6. Verfahren zur Herstellung der Celluloseether gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Veretherung von Cellulose mit einem Veretherungsmittel aus der Gruppe der Alkylenoxide und Veretherung mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylglycidylether und einem Sulfonat unter Basenkatalyse.

55

7. Verfahren zur Herstellung der Celluloseether gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Veretherung von Celluloseether aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen mit einem Alkylhalogenid oder einem Alkylglycidylether und einem Sulfonat unter Basenkatalyse.

60

8. Verwendung von wasserlöslichen, ionischen Celluloseethern aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0 Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,4 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen als Schutzkolloide bei der Herstellung von wäßrigen Polymerdispersionen.

65

9. Wäßrige Polymerdispersionen, hergestellt durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßriger Emulsion in Gegenwart von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, wasserlöslichen, ionischen Celluloseethern aus der Gruppe der Hydroxyalkylcellulosen, die mit durchschnittlich 0,001 bis 1,0 Alkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind und 0,01 bis 0,4 Sulfoalkylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit tragen.